

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-187708**

(43)Date of publication of application : **17.08.1987**

(51)Int.Cl.

C08F 12/08  
C08F 4/04

(21)Application number : **61-101927**

(71)Applicant : **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(22)Date of filing : **06.05.1986**

(72)Inventor : **ISHIHARA NOBUHIDE  
KURAMOTO MASAHIKO  
UOI NORITAKE**

(30)Priority

Priority number : **60252531** Priority date : **11.11.1985** Priority country : **JP**

## (54) PRODUCTION OF STYRENE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer where the stereoregular structure of side chains have a syndiotactic configuration, by polymerizing styrene (derivative) in the presence of a catalyst component comprising a titanium compound and a specified product of contact.

CONSTITUTION: An organoaluminum compound (e.g., trimethylaluminum) is contacted with a condensing agent (e.g., water) to obtain a product of contact (ii). A titanium

compound (i) selected from titanium (chelate)

compounds of formulas I and II [wherein R1W3 are each

H, a 1W20C alkyl, a 1W20C alkoxy, a 6W20C aryl, an

alkylaryl, arylalkyl, a 1W20C acyloxy, a (substituted)

cyclopentadienyl or indenyl, X1 is a halogen, a, b and c

are each 0W4, and d and e are each 0W3] is contacted

with component (ii) at a molar ratio of Al of component (ii) to Ti of component (i) of 1W106 to obtain a catalyst component. Styrene (derivative) is polymerized at 0W90°C in the presence of this component.

FIG. 1

FIG. 2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-187708

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月17日

C 08 F 12/08  
4/04

MFG

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 スチレン系重合体の製造法

⑯ 特 願 昭61-101927

⑰ 出 願 昭61(1986)5月6日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)11月11日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-252531

㉑ 発 明 者 石 原 伸 英 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地  
㉒ 発 明 者 蔵 本 正 彦 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218番地の2  
㉓ 発 明 者 魚 井 倫 武 市原市五井5336番地の40  
㉔ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
㉕ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

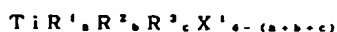
スチレン系重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

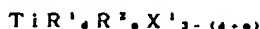
(1) スチレンまたはスチレン誘導体を重合するにあたり、触媒成分として(A)チタン化合物および(B)有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用いることを特徴とするスチレン系重合体の製造法。

(2) チタン化合物が、

一般式



または



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、シクロペンタジエニル基、置換シク

ロペンタジエニル基あるいはインデニル基を示し、X<sup>4</sup>はハロゲンを示す。a、b、cはそれぞれ0～4の整数を示し、d、eはそれぞれ0～3の整数を示す。)

で表わされるチタン化合物およびチタンキレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(3) (B)成分が、トリメチルアルミニウムを水で変性したものである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はスチレン系重合体の製造法に関し、詳しくは重合体側鎖の立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造からなるスチレン系重合体およびこれらを含むスチレン系重合体の製造法に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点)

一般に、置換基を有するビニル化合物の重合体は、その重合体における置換基(側鎖)の立体配

置によって、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造およびアタクチック構造に分類され、アイソタクチック構造、アタクチック構造の重合体が製造される例は数多い。

スチレン系重合体においては、これまでのところ、通常のラジカル開始剤によればわずかにシンジオタクチック構造に富むものが得られるものの大部分がアタクチック構造のスチレン系重合体であり、またチーグラ型触媒を用いると、アイソタクチック構造のスチレン系重合体を得られることが知られている。しかしながら、今までのいずれの方法によっても高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は得られておらず、これを製造する方法も未だ全く知られていない。  
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、スチレンやその誘導体を重合する際に、特定の遷移金属化合物成分と有機アルミニウム化合物成分とを主成分とする触媒を用いると、意外にも高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を得られることがわかった。

シ基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基を示し、 $X^1$ はハロゲンを示す。a, b, cはそれぞれ0~4の整数を示し、d, eはそれぞれ0~3の整数を示す。]

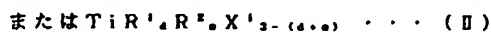
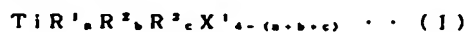
で表わされるチタン化合物およびチタンキレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である。

この一般式 (I) または (II) 中の  $R^1$ ,  $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ水素、炭素数1~20のアルキル基 (具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソアミル基、イソブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基など)、炭素数1~20のアルコキシ基 (具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基など)、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基 (具体的にはフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基など)、炭素数1~20の

本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、スチレンまたはスチレン誘導体を重合するにあたり、触媒成分として (A) チタン化合物および (B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用いることを特徴とするスチレン系重合体の製造法を提供するものである。

本発明の方法に用いる触媒は、上述のように (A) チタン化合物と (B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物の (A), (B) 両成分を主成分とするものである。ここで (A) 成分であるチタン化合物としては様々なものがあるが、好ましくは、一般式

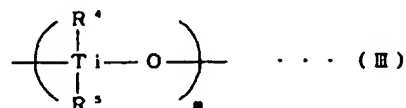


(式中、 $R^1$ ,  $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキ

アシルオキシ基 (具体的にはヘプタデシルカルボニルオキシ基など)、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基 (具体的にはメチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基など) あるいはインデニル基を示す。これら  $R^1$ ,  $R^2$  および  $R^3$  は同一のものであっても、異なるものであってもよい。また、 $X^1$  はハロゲン、すなわち塩素、臭素、ヨ素あるいは弗素を示す。さらに a, b, c はそれぞれ0~4の整数を示し、また d, e はそれぞれ0~3の整数を示す。

このような一般式 (I) で表わされる四価チタン化合物およびチタンキレート化合物の具体例としては、メチルチタニウムトリクロライド、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムモノイソプロポキシトリクロライド、チタニウムジイソプロポキシジクロライド、チタニウムトリイソプロポキシモノクロライド、テトラ (2-エチルヘキシルオキシ) チタニウム、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロ

ライド、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、四塩化チタン、四臭化チタン、ビス(2,4-ペンタンジオナート)チタニウムオキサイド、ビス(2,4-ペンタンジオナート)チタニウムジクロライド、ビス(2,4-ペンタンジオナート)チタニウムジブトキシドなどが挙げられる。(A)成分のチタン化合物としては、上述のほか、一般式



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれハロゲン原子、炭素数1~20のアルコキシ基、アシロキシ基を示し、 $m$ は2~20を示す。)

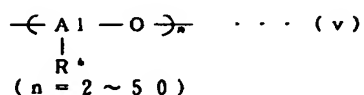
で表わされる縮合チタン化合物を用いてもよい。

さらに、上記チタン化合物は、マグネシウム化合物、シリカ、アルミナなどの担体に吸着、担持された状態、あるいはエステルやエーテルなどと錯体を形成させたものを用いてもよい。

(A)成分の他の種類である一般式(II)で表わ

しては、典型的には水があげられるが、このほかにアルキルアルミニウムが縮合反応するいかなるものを用いてもよい。

(B)成分の代表としてのアルキルアルミニウム化合物と水との反応生成物例は、具体的には一般式



で表わされるアルキルアルミノキサンがあげられる。この際の有機アルミニウム化合物と水との反応は特に限定はなく、公知の手法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後で水を添加する方法、さらには③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を反応させるなどの方法がある。

本発明の方法では、触媒の(B)成分を単独で用いることは勿論、(B)成分に有機アルミニウ

される三価チタン化合物は、典型的には三塩化チタンなどの三ハロゲン化チタン、シクロペンタジエニルチタニウムジクロリドなどのシクロペンタジエニルチタン化合物があげられ、このほか四価チタン化合物を還元して得られるものがあげられる。これら三価チタン化合物はエステル、エーテルなどと錯体を形成したものを用いてもよい。

一方、上記(A)チタン化合物成分とともに、触媒の主成分を構成する(B)成分は、各種の有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触して得られるものである。反応原料とする有機アルミニウムとして、

通常は一般式  $AlR^6$ 、 $\cdots$  (IV)

(式中、 $R^6$ は炭素数1~8のアルキル基を示す。)で表わされる有機アルミニウム化合物、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどがあげられ、中でもトリメチルアルミニウムが最も好ましい。

一方、有機アルミニウムを縮合させる縮合剤と

ム化合物(一般式(IV)で表わされるものなど)を混合した態様で、さらには(B)成分と他の有機金属化合物を混合し、あるいは(B)成分を無機物等へ吸着または担持した態様で用いることもできる。

本発明の方法に用いる触媒は、前記(A)、(B)成分を主成分とするものであり、前記の他さらに所望により他の触媒成分を加えることもできる。この触媒を使用するにあたっては、触媒中の(A)成分と(B)成分との割合は、各成分の種類、原料であるスチレン、スチレン誘導体の種類その他の条件により異なり一義的に定められないが、通常は(B)成分中のアルミニウムと(A)成分中のチタンとの比、即ちアルミニウム/チタン(モル比)として1~10<sup>4</sup>、好ましくは10~10<sup>4</sup>である。

本発明の方法で重合するモノマーは、スチレンあるいはその誘導体であるが、このスチレン誘導体としては、メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレ

ン、ジメチルスチレンなどのアルキルスチレン、あるいはクロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、クロロメチルスチレンなどのハロゲン置換アルキルスチレン、メトキシスチレンなどのアルコキシスチレンさらにはカルボキシメチルスチレン、アルキルエーテルスチレン、アルキルシリルスチレン、ビニルベンゼンスルホン酸エステル、ビニルベンジアルコキシホスファイドなどをあげることができる。

本発明の方法では、前記(A)、(B)成分を主成分とする触媒の存在下で上述のスチレンあるいはスチレン誘導体を重合するが、この重合は塊状でもよく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒中で行なってもよい。また、重合温度は特に制限はないが、一般には0〜90℃、好ましくは20〜70℃である。

(発明の効果)

て、また樹脂ブレンド用改質材として、さらには結晶性を示さないものであっても、側鎖ベンゼン環に各種官能基を導入して側鎖の規則性を利用した機能性高分子の中間原料として有効にかつ幅広く利用される。

(実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

##### (1) アルミニウム化合物成分(B)の調製

トルエン溶媒200ml中において、トリメチルアルミニウム47.4ml(0.492モル)と硫酸銅・5水和物35.5g(0.142モル)を20℃で24時間反応させた後、固体部分を除去してアルミニウム化合物成分(B)であるメチルアルミノキサン12.4gを含むトルエン溶液を得た。

##### (2) スチレンの重合

内容積500mlの反応容器に、トルエン100mlと四塩化チタン0.05ミリモルおよび上記(1)で得られたメチルアルミノキサンをアルミニウム

叙上の如く、本発明によれば従来全く得られなかった新規な立体構造である側鎖が主としてシンジオタクチック構造からなるスチレン系重合体(ポリスチレン、ポリアルキルスチレン、ポリハロゲン化スチレンなど)を単独で製造し、またはこれらを含むポリスチレン系重合体を好適に製造することができる。ここで、主としてシンジオタクチック構造からなるとは、モノマーの種類によって若干異なるが、核磁気共鳴(NMR)のラセミダイアッドにおけるシンジオタクチックの割合が、従来のラジカル重合で得られたものより高く、例えばポリスチレンにおいては、メチルエチルケトン不溶重合体で75%以上、ポリメチルスチレンにおいては85%以上を有するごときものを指称する。

この側鎖が主としてシンジオタクチック構造のスチレン系重合体は、結晶性を示すものにおいては一般に用いられているアタクチックポリスチレンに比べて耐熱性が大きく、耐溶剤性がよいため、耐熱性や耐薬品性の要求される各分野の素材とし

原子として40ミリモル加え、20℃においてスチレン180mlをこの反応容器に導入して1時間重合反応を行なった。反応終了後、生成物を塩酸-メタノール混合液で洗浄して、触媒成分を分解除去し、乾燥して重合体7.0gを得た。

次いで得られた重合体を、メチルエチルケトンを溶剤として用いてソックスレー抽出し、抽出残95wt%を得た。得られた重合体の重量平均分子量は350,000、数平均分子量は160,000、示差熱分析で融点は27.0℃を示し、アイソタクチックポリスチレンの融点220℃付近には全く吸熱ピークは見られなかった。

また、この重合体の<sup>13</sup>C-NMR(同位体炭素による核磁気共鳴スペクトル)による芳香環(ポリスチレンではフェニル基)のC<sub>1</sub>炭素シグナル(第1図(a))、X線回折パターン(第2図(a))および参考として掲げたアイソタクチックポリスチレンの<sup>13</sup>C-NMRによる芳香環C<sub>1</sub>炭素シグナル(第1図(b))、アタクチックポリスチレンの<sup>13</sup>C-NMRによる芳香環C<sub>1</sub>炭素シ

グナル(第1図(c))およびアイソタクチックポリスチレンのX線回折パターン(第2図(b))を比較検討し、さらにここで得られた重合体のプロトンNMR( $^1\text{H}$ -NMR)(第3図(a))およびアイソタクチックポリスチレンの $^1\text{H}$ -NMR(第3図(b))を併せて解析した結果、この重合体は、ラセミダイアッドでのタクティシティが少なくとも90%である従来得られていない高度なシンジオタクチック構造のポリスチレンであることがわかった。

#### 実施例2

内容積500mlの重合容器に、室温でトルエン100mlおよびトリメチルアルミニウム40ミリモルを入れ、ついで水0.72mlを滴下して60分間反応させた。つぎに四塩化チタン0.05ミリモルを加え、50℃に昇温した後、スチレン180mlを加えて2時間重合をおこなった。反応終了後、大量の塩酸メタノールで洗浄し乾燥して重合体1.0gを得た。ついでこの重合体をソックスレー抽出器を用いメチルエチルケトンで抽

その結果、重合体の収量は18.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は97wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は430,000、数平均分子量は210,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例5

チタン化合物成分としてチタニウムテトラエトキシド0.05ミリモル、メチルアルミノキサン5ミリモル、スチレンの仕込量を120ml、トルエン20ml、重合温度0℃、重合時間を5時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体0.8gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は92wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は3,085,000、数平均分子量は1,387,000であった。この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例6

チタン化合物成分としてチタニウムテトラエトキシド0.05ミリモル、メチルアルミノキサン

出したところ、抽出残は98%であった。メチルエチルケトン抽出残重合体の重量平均分子量は、246,000であり、数平均分子量は117,000であった。また融点は269℃であった。この重合体のX線回折パターン、NMRスペクトルはいずれも実施例1と同様であった。

#### 実施例3

チタン化合物成分として四臭化チタン0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は3.5gであり、ソックスレー抽出による抽出残は78wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は370,000、数平均分子量は160,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例4

チタン化合物成分としてチタニウムテトラエトキシド0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

5ミリモル、スチレンの仕込量150ml、トルエン20ml、重合温度20℃、重合時間を9時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体3.0gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は84wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は2,480,000、数平均分子量は995,000であった。この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例7

チタン化合物成分としてチタニウムテトラエトキシド0.05ミリモル、メチルアルミノキサン25ミリモル、スチレン仕込量50ml、溶媒としてベンゼン100ml、重合温度50℃、重合時間4時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体1.9gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は89wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は301,000、数平均分子量は96,000であった。この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例8

重合溶媒としてキシレン100mlを用い、重合時間を2時間としたほかは実施例7と同様にして重合体1.8gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は92wt%であった。また、この重合体の重量平均分子量は201,000、数平均分子量は101,000であった。この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例9

チタン化合物としてチタニウムテトライソプロポキシド1ミリモル、メチルアルミノキサン40ミリモル、スチレン仕込量50ml、トルエン200ml、重合温度50℃、重合時間2時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体0.9gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は78wt%であった。また、この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例10

チタン化合物として、チタニウムテトラメトキシド0.01ミリモル、メチルアルミノキサン8ミリモル、スチレン仕込量100ml、トルエン

2時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体2.6gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は87wt%であった。また、この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例13

チタン化合物成分としてテトラ(2-エチルヘキシルオキシ)チタニウム0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は20.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は90wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は450,000、数平均分子量は210,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例14

チタン化合物成分としてチタニウムモノイソプロポキシトリクロライド0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行な

100ml、重合温度50℃、重合時間2時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体6.2gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は91wt%であった。また、この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例11

チタン化合物として、チタニウムテトラn-ブトキシド1ミリモル、メチルアルミノキサン40ミリモル、スチレン仕込量180ml、トルエン100ml、重合温度50℃、重合時間2時間としたほかは実施例1の(2)と同様にして重合体10.5gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は86wt%であった。また、この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例12

チタン化合物として、テトラ(オクタデシルオキシ)チタニウム1ミリモル、メチルアルミノキサン40ミリモル、スチレン仕込量100ml、トルエン200ml、重合温度50℃、重合時間

った。

その結果、重合体の収量は10.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は97wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は360,000、数平均分子量は160,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例15

チタン化合物成分としてチタニウムジイソプロポキシジクロライド0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は20.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は97wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は400,000、数平均分子量は210,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例16

チタン化合物成分としてチタニウムトリイソプロポキシモノクロライド0.05ミリモルを用い

たこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は17.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は97wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は380,000、数平均分子量は170,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例17

チタン化合物成分として、ビス(2,4-ペンタジオナート)チタニウムジブトキシド0.01ミリモルを用い、かつメチルアルミノキサンの使用量をアルミニウム原子として8ミリモルとしたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。その結果、重合体の収量は1.5gであり、ソックスレー抽出による抽出残は55wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は380,000、数平均分子量は170,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例18

#### 実施例20

チタン化合物成分としてビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は3.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は60wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は150,000、数平均分子量は71,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例21

チタン化合物成分としてシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は16.5gであり、ソックスレー抽出による抽出残は97wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は280,000、数平均分子量は57,000であった。さらにこの重

合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例19

チタン化合物成分としてメチルチタニウムトリクロライド0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例1の(2)と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は3.5gであり、ソックスレー抽出による抽出残は75wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は360,000、数平均分子量は150,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例22

内容積500mlの重合容器に、トルエン100mlとトリメチルアルミニウム40ミリモルを入れ、次いで水0.72mlを滴下して室温において40分間攪拌した。次に、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.05ミリモルを加え、50℃に昇温した後、スチレン180mlを入れて、2時間重合反応を行なった。

その結果、重合体収量は17.6gであり、ソックスレー抽出による抽出残は96wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は110,000、数平均分子量は49,000であった。

さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例23

重合溶媒としてトルエンに代えて、ヘプタン100mlを用いたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。



その結果、重合体の収量は16.3gであり、ソックスレー抽出による抽出残は95wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は307,000、数平均分子量は80,000であった。さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例24

アルミニウム化合物成分として、実施例1の(II)で得られたメチルアルミノキサンをアルミニウム原子として20ミリモルおよびトリメチルアルミニウム20ミリモルを用いたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は16.3gであり、ソックスレー抽出による抽出残は95wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は43,000、数平均分子量は22,000であった。

さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例25

アルミニウム化合物成分として、実施例1の(II)

#### 実施例27

触媒成分の使用量を、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.02ミリモルおよびメチルアルミノキサン20ミリモルとしたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は23.8gであり、ソックスレー抽出による抽出残は93wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は140,000、数平均分子量は69,000であった。

さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例28

チタン化合物成分として、四塩化チタンと安息香酸エチルとの錯体0.02ミリモル、メチルアルミノキサン10ミリモル、スチレン仕込量50ml、トルエン100ml、重合温度50℃、重合時間2時間としたほかは実施例1(II)と同様にして、重合体0.4gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は63wt%であった。この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であっ

た。得られたメチルアルミノキサンをアルミニウム原子として20ミリモルおよびトリイソブチルアルミニウム20ミリモルを用いたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は15.5gであり、ソックスレー抽出による抽出残は84.3wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は130,000、数平均分子量は73,000であった。

さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例26

重合温度を0℃としたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は11.6gであり、ソックスレー抽出による抽出残は93wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は410,000、数平均分子量は210,000であった。

さらにこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

た。

#### 実施例29

チタン化合物成分として、マグネシウムジエトキシド1g当り四塩化チタンをチタン原子として146mg担持したものを0.2ミリモル、メチルアルミノキサン10ミリモル、スチレン仕込量50ml、トルエン100ml、重合温度50℃、重合時間2時間としたほかは実施例1(II)と同様にして、重合体0.5gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は41wt%であった。この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例30

チタン化合物成分として、塩化マグネシウム1g当り、四塩化チタンをチタン原子として80mg担持したものを0.02ミリモル、メチルアルミノキサン10ミリモル、スチレン仕込量50ml、トルエン100ml、重合温度50℃、重合時間2時間としたほかは実施例1(II)と同様にして、重合体1.2gを得た。ソックスレー抽出による抽

出残は88wt%であった。またこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例31

チタン化合物成分として、ステアリン酸マグネシウム1モルに対して四塩化チタン0.1モルの割合で混合したもの0.05ミリモル、メチルアルミノキサン40ミリモル、スチレン仕込量180ml, トルエン100ml, 重合温度50℃, 重合時間2時間としたほかは実施例1(2)と同様にして、重合体3.8gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は86wt%であった。また、この重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例32

チタン化合物成分として、ステアリン酸マグネシウム1モルに対してチタニウムテトラエトキシド0.1モルの割合で混合したもの0.05ミリモル、メチルアルミノキサン40ミリモル、スチレン仕込量180ml, トルエン100ml, 重合

ルスチレン80mlを用いたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は16.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は55wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は38,000, 数平均分子量は2,000, 融点は168℃であった。

さらにこの重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRの芳香環C, 炭素シグナルの測定結果(第4図)より、このものは、ラセミペンタッドで少なくとも90%のタクティシティーを有するシンジオタクチック構造の重合体であった。

#### 実施例35

原料モノマーとしてスチレンに代え、p-クロルスチレン40mlを用いたこと以外は、実施例21と同様の操作を行なった。

その結果、重合体の収量は3.0gであり、ソックスレー抽出による抽出残は90wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は20,000, 数平均分子量は2,000, 融点は295℃であった。

さらにこの重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRの芳香環C,

温度50℃, 重合時間2時間としたほかは実施例1(2)と同様にして、重合体1.2gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は20wt%であった。またこの重合体の融点、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果は実施例1と同様であった。

#### 実施例33

チタン化合物成分として、三塩化チタン0.02ミリモルおよびメチルアルミノキサン20ミリモルを用い、スチレン仕込量50ml, トルエン100ml, 重合温度50℃, 重合時間2時間としたほかは実施例1(2)と同様にして、重合体0.41gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は30wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は871,000, 数平均分子量は413,000, 融点は270℃であった。

さらに、この重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRの芳香環C, 炭素シグナルの測定結果より、ラセミペンタッドでのタクティシティーは58%であった。

#### 実施例34

原料モノマーとしてスチレンに代え、p-メチ

炭素シグナルの測定結果(第5図(a))および参考としてのアタクチックポリ(p-クロルスチレン)の $^{13}\text{C}$ -NMRの芳香環C, 炭素シグナルの測定結果(第5図(b))を比較解析した結果、ラセミペンタッドが少なくとも90%というこれまで得られたことのない高度なシンジオタクチック構造のポリ(p-クロルスチレン)であった。

#### 実施例36

原料モノマーとして、m-クロルスチレン24.8mlを用い、チタン化合物としてテトラエトキシチタン0.05ミリモルを用いたこと以外は、実施例2と同様にして、重合体1.8gを得た。ソックスレー抽出による抽出残は51wt%であった。またこの重合体の重量平均分子量は47,000, 数平均分子量は13,000であった。

さらにこの重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRの芳香環C, 炭素シグナルの測定結果(第6図)より、このものは、ラセミペンタッドで少なくとも80%のタクティシティーを有するシンジオタクチック構造の重合体であった。

## 実施例 37

原料モノマーとして、*m*-メチルスチレン 17 mmol を用い、メチルアルミノキサンの使用量を 30 ミリモルとし、かつ重合時間を 3 時間としたこと以外は、実施例 34 と同様にして、重合体 15.1 g を得た。ソックスレー抽出による抽出残は 98 wt% であった。またこの重合体の重量平均分子量は 59,000、数平均分子量は 26,000、融点は 206 °C であった。さらにこの重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR の芳香環 C、炭素シグナルの測定結果 (第 7 図) より、このものは、ラセミペンタッドで少なくとも 92% のタクティシティーを有するシンジオタクチック構造の重合体であった。

## 実施例 38

原料モノマーとして、*p*-フルオロスチレン 23.9 mmol を用い、メチルアルミノキサンの使用量を 30 ミリモルとし、かつ 50 °C において重合時間を 5 時間としたこと以外は、実施例 34 と同様にして、重合体 0.2 g を得た。この重合体の重量平均分子量は 29,000、数平均分子量は 8,800 であ

あった。

## 実施例 40

原料モノマーとして、スチレン 29.5 mmol と *p*-メチルスチレン 26 mmol の混合物を用い、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドの使用量を 0.02 ミリモル、メチルアルミノキサンの使用量を 10 ミリモルとし、かつ 50 °C において重合時間を 2 時間としたこと以外は、実施例 21 と同様にして、共重合体 7 g を得た。ソックスレー抽出による抽出残は 70 wt% であった。

## 実施例 41

原料モノマーとして、スチレン 53.1 mmol と *p*-メチルスチレン 5.2 mmol の混合物を用いたこと以外は、実施例 40 と同様にして、共重合体 17.8 g を得た。ソックスレー抽出による抽出残は 76 wt% であった。またここで得られた共重合体は  $^{13}\text{C}$ -NMR の測定結果より、ポリスチレンセグメントがラセミペンタッドで 72% のタクティシティーを有するシンジオタクチック構造を有する共重合体であった。

った。さらにこの重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR の芳香環 C、炭素シグナルの測定結果 (第 8 図) より、このものは、ラセミペンタッドで少なくとも 70% のタクティシティーを有するシンジオタクチック構造の重合体であった。

## 実施例 39

原料モノマーとして、*p*-ターシャリーブチルスチレン 27 g を用い、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドの使用量を 0.02 ミリモル、メチルアルミノキサンの使用量を 30 ミリモルとし、かつ 50 °C において重合時間を 4 時間としたこと以外は、実施例 21 と同様にして、重合体 25.3 g を得た。ソックスレー抽出による抽出残は 99 wt% であった。またここで得られた重合体の重量平均分子量は 71,000、数平均分子量は 21,000、融点は 310 °C であった。さらにこの重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR の芳香環 C、炭素シグナルの測定結果 (第 9 図) より、このものは、ラセミペンタッドで少なくとも 94% のタクティシティーを有するシンジオタクチック構造の重合体で

## 実施例 42

原料モノマーとして、*p*-メチルスチレン 39.4 mmol を用い、メチルアルミノキサンの使用量を 30 ミリモルとし、かつ 50 °C において重合時間を 3 時間としたこと以外は、実施例 34 と同様にして、重合体 34.8 g を得た。ソックスレー抽出による抽出残は 56 wt% であった。この重合体のメチルエチルケトン抽出分の重量平均分子量は 33,000、数平均分子量は 14,000、融点は 168 °C であり、メチルエチルケトン抽出残の重量平均分子量は 48,000、数平均分子量は 23,000、融点は 173 °C であった。

## 実施例 43

実施例 22 におけるトリメチルアルミニウムに代えて、トリエチルアルミニウム 40 ミリモルを用いて得られたエチルアルミノキサンを用いたこと以外は、実施例 22 と同様にして重合体 0.1 g を得た。この重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMR による測定結果より、ラセミペンタッドで 80% のタクティシティーを有する重合体であった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)～(c)はそれぞれ実施例1で得られた重合体、アイソタクチックポリスチレンおよびアタクチックポリスチレンの $^{13}\text{C}$ -NMRによる芳香環C、炭素シグナルを示す。

第2図(a)、(b)はそれぞれ実施例1で得られた重合体およびアイソタクチックポリスチレンのX線回折パターンを示す。

なお、第2図中、 $\theta$ はブラッグ角( $^{\circ}$ )を示す。

第3図(a)、(b)はそれぞれ実施例1で得られた重合体およびアイソタクチックポリスチレンの $^1\text{H}$ -NMRを示す。

第4図は実施例34で得られた重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRによる芳香環C、炭素シグナルを示す。

第5図(a)、(b)はそれぞれ実施例35で得られた重合体およびアタクチックポリ(p-クロルスチレン)の $^{13}\text{C}$ -NMRによる芳香環C、炭素シグナルを示す。

第6図は実施例36で得られた重合体、第7図は実施例37で得られた重合体、第8図は実施例

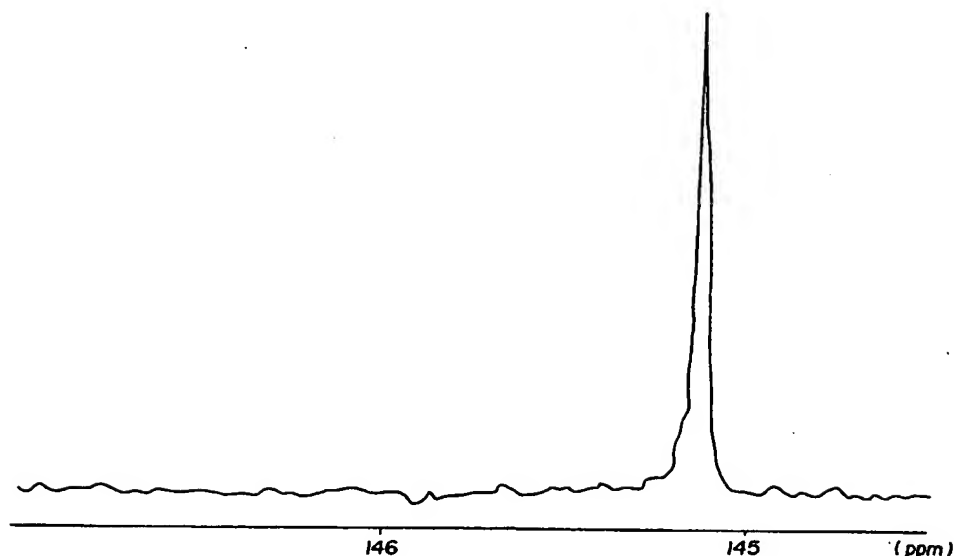
38で得られた重合体、第9図は実施例39で得られた重合体のそれぞれ $^{13}\text{C}$ -NMRによる芳香環C、炭素シグナルを示す。

特許出願人 出光興産株式会社  
代理人 弁理士 久保田 藤 郎  
同 大 谷 保



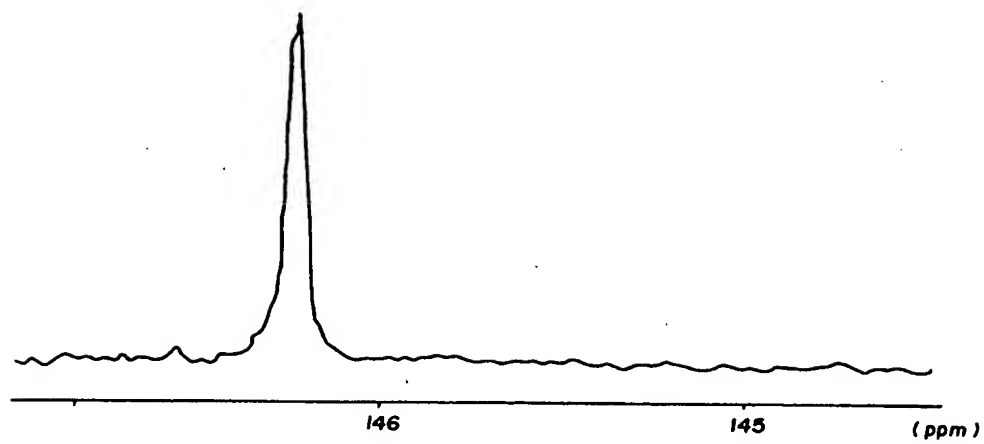
## 第 1 図

(a)



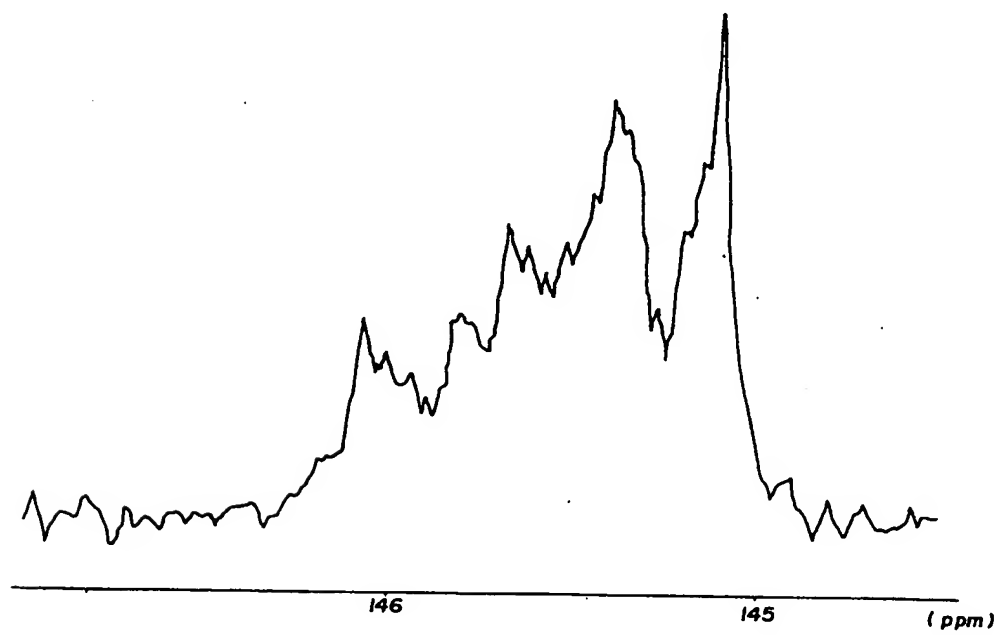
第 1 図

(b)



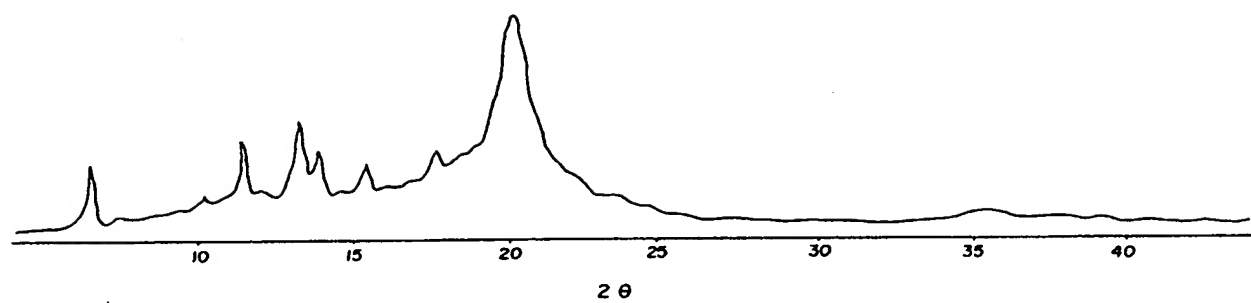
第 1 図

(c)



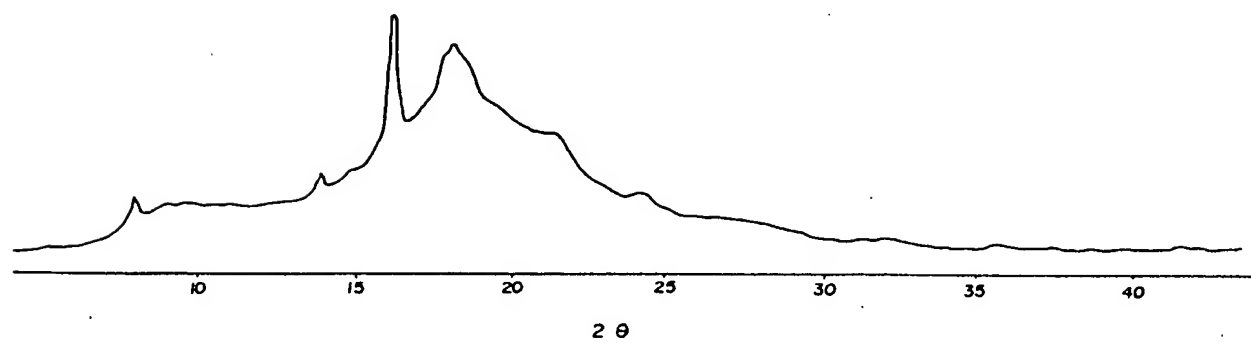
第 2 図

(a)



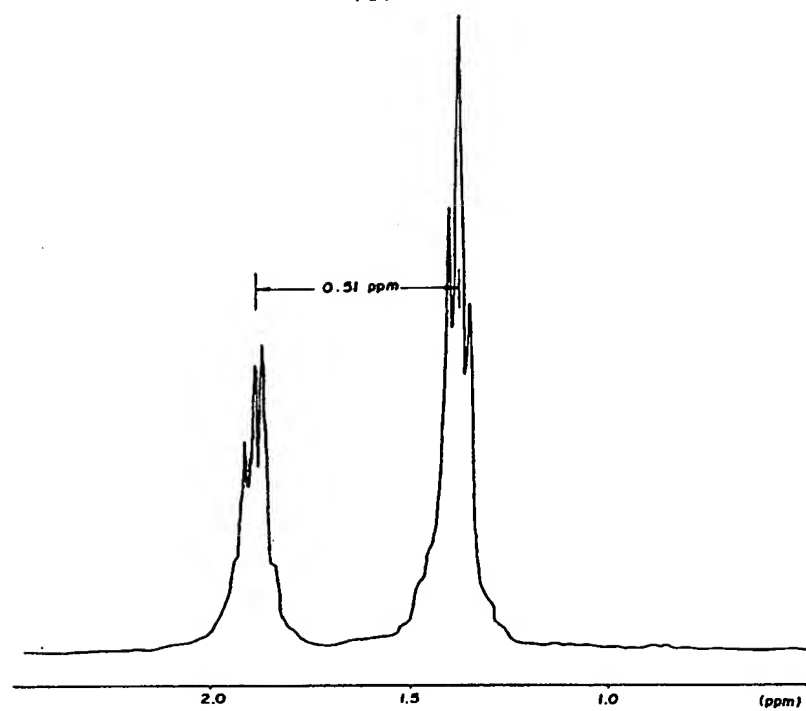
第 2 図

(b)



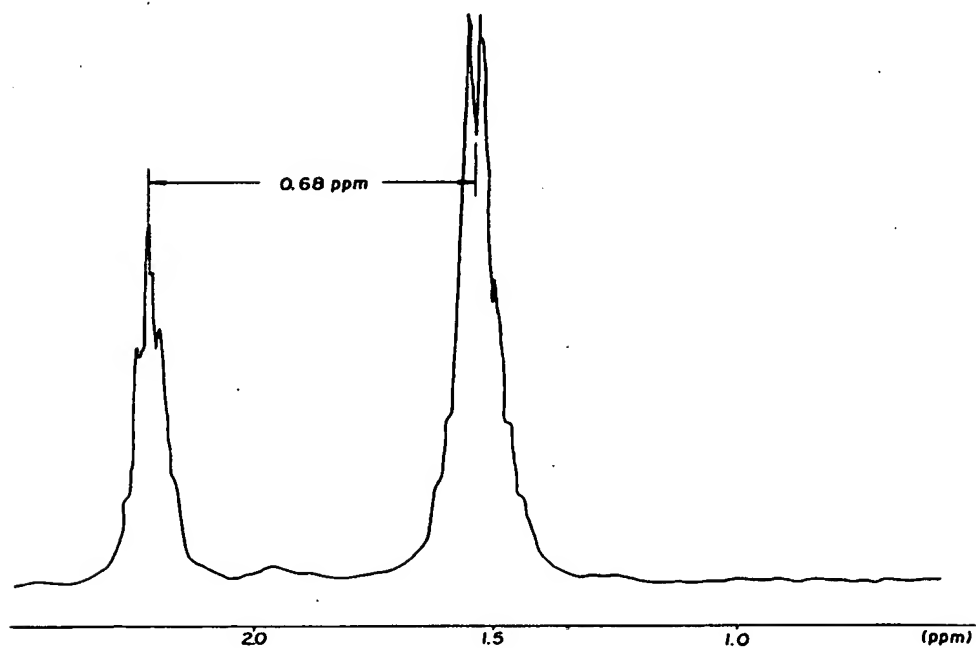
第 3 図

(a)

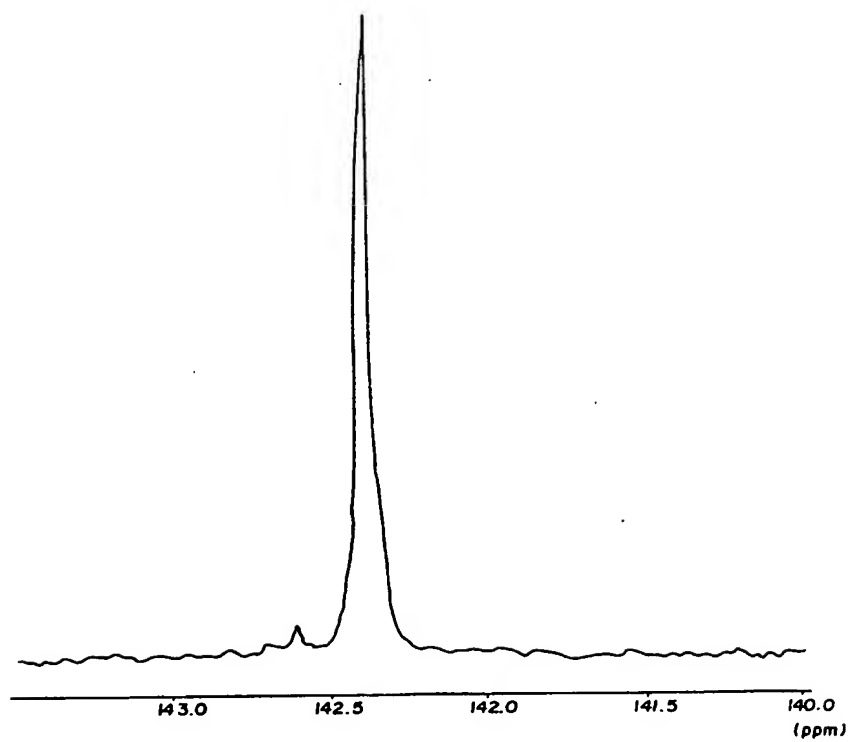


第 3 図

(b)

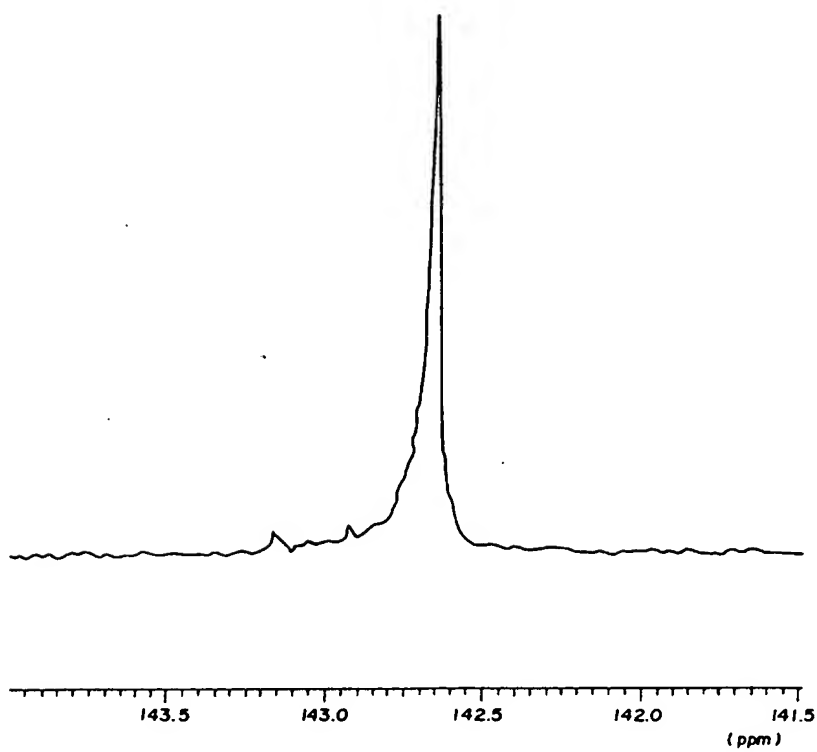


第 4 図



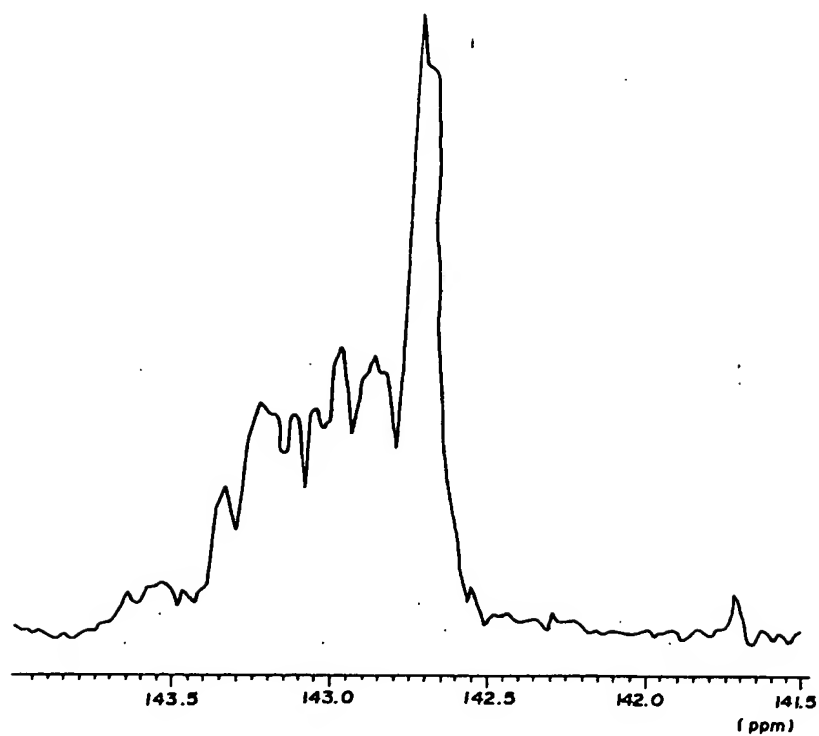
第 5 図

(a)

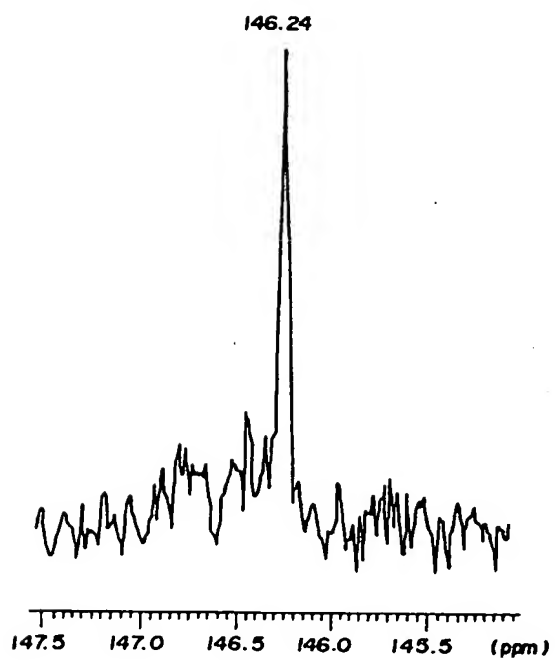




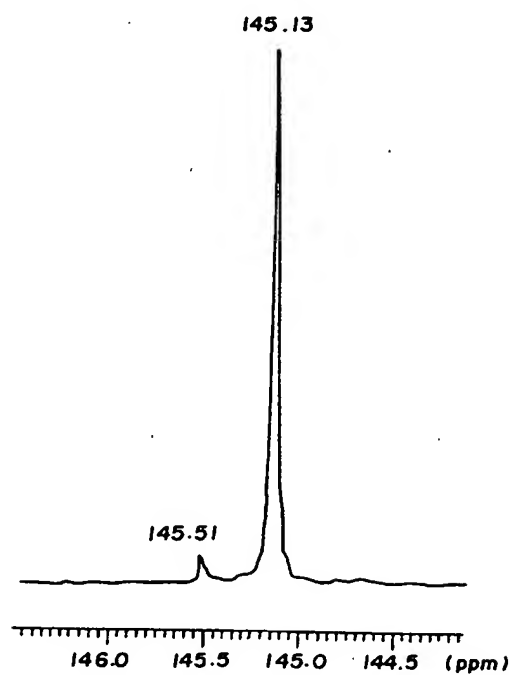
第 5 図  
(b)



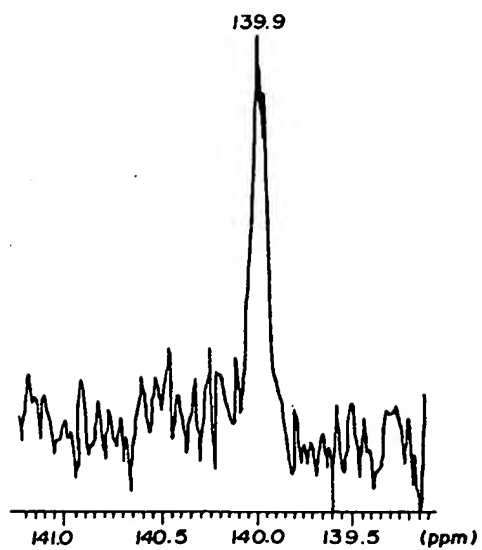
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

